

보건분야 - 연구자료		
연구원	2000 -	-
	2000 -	

특정화학물질 측정·분석기법 연구

목재가구 제조 공장에서 이소시아네이트 화합물의
노출 평가 및 특성에 관한 연구

(Worker's exposure to isocyanate compound and characteristic of
urethane coating in the air at furniture manufactures)

한국산업안전공단
산업안전보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 연구 보고서를 1999년도 산업안전보건연구원의 산업보건위생연구사업으로 수행된 “특정화학물질 측정·분석기법 연구”의 최종 보고서로 제출합니다.

2000.1.31

주관연구부서 산업안전보건연구원 산업보건위생연구실
연구책임자 이 나 루 (기술직 4급)
공동연구자 이 광 용 (기술직 5급)

요 약 문

1. 과 제 명 : 목재가구 제조 공장에서 이소시아네이트 화합물의 노출 평가 및 특성에 관한 연구

2. 연구기간 : 1999년 1월 ~ 12월

3. 연 구 자 : 산업보건위생연구실 이나루 외 1명

4. 연구목적 : 목재가구 제조공장에서 1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법과 Tryptamine-액체 포집방법을 이용하여 근로자의 이소시아네이트 노출을 비교 평가하고, 특성을 밝히고자 함

5. 연구내용

·1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법으로 평가된 근로자의 노출농도는 사업장에 따라 유의하게 달랐으며 ($p < 0.05$), 가장 농도가 높은 사업장의 2,6-TDI 및 2,4-TDI의 기하평균은 $5.960 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 $1.11\text{--}13.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$), $1.146 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 $1.11\text{--}13.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$)였다. 조사 대상 근로자 전체의 기하평균은 $0.282 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 ND- $13.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$), $0.101 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 ND- $4.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)였다.

·1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법과 Tryptamine-액체포집방법을 동시(Side by Side)에 이용하여 평가한 결과 2,6-TDI 및 2,4-TDI 모두 Tryptamine-액체포집방법에서 약 5배 정도 높게 나타났다.

1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법으로 평가한 2,6-TDI의 개인노출농도의 기하평균 $5.960 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 다음과 같은 회귀방정식에 의해 추정해 보면 $29.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 된다.

$$Y = 10^{(0.558 \log X + 1.036)} \quad (r^2 = 0.78)$$

[X =PP-여과지방법 농도, Y =Tryptamine-액체포집방법 농도]

2,4-TDI는 검출되지 않은 시료가 많고, 농도가 낮아 회귀방정식을 이용해 추

정하기가 힘들다.

·1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법을 우레탄 도료 노출평가지 사용하면 이소시아네이트의 농도를 과소평가하게 된다. 이는 여과지상에서 우레탄 도료에서 상존하는 폴리올과 유도체화에 대해 경쟁하여 이소시아네이트를 손실하기 때문이다.

·우레탄 도료에서 주로 사용되는 이소시아네이트는 TDI와 Trimethylopropane이 반응한 프리폴리머 형태이며 공기 중에서도 존재한다. 비단량체 이소시아네이트 농도(지역시료)는 가장 높은 사업장의 기하평균이 $181.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 22.91-538.38)이었다.

6. 활용계획 : 우레탄 도료 사용 사업장에 대한 정확한 노출평가에 대한 참고자료로 이용

7. 중 심 어 : 우레탄도료, 이소시아네이트, 직업성천식, TDI, 폴리우레탄

<목 차>

제1장. 서 론	1
1. 연구배경 및 필요성	1
2. 연구 목적	3
3. 문헌 고찰	3
가. 이소시아네이트 정의	3
나. 생산품의 용도	6
다. 이소시아네이트의 건강장해	7
라. 노출기준	8
마. 측정 및 분석 방법 비교	9
바. 적정한 방법 선택기준	11
제2장 대상 및 방법	13
1. 대상	13
2. 조사 방법	13
가. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지 방법	3. 1
나. Typtamine-액체포집방법	4
다. 비단량체 이소시아네이트 평가 방법	21
제3장 조사 결과 및 고찰	22
1. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지 코팅에 의한 근로자 노출평가	2. 2
2. 지역시료를 이용한 1,2-pyridyl-piperazine-여과지 방법과 Typtamine-액체포집 방법 비교 평가	26
3. Typtamine-액체포집방법을 이용한 비단량체 이소시아네이트 평가	13
제4장 결 론	33
참고문헌	35

제1장. 서 론

1. 연구배경 및 필요성

폴리우레탄 제품의 생산 및 가공 공정에 종사하는 근로자들은 종종 이소시아네이트류에 노출되어 직업성 천식에 이환되나(Lesage et al., 1992), 이소시아네이트류 노출과 직업성 천식의 연관관계를 평가하는 것이 쉽지 않다. 직업성 천식은 한가지 검사로 결론을 내리기 어렵고, 천식의 특성상 항상 발견할 수 있는 것이 아니기 때문에 진단이 어렵고(Bernstein et al., 1999), 공기 중 이소시아네이트류 노출을 평가하기가 어렵기 때문이다. 폴리우레탄 제품생산에 여러 가지의 이소시아네이트가 사용되며, 폴리우레탄 제품이 매우 다양하며, 공기 중 이소시아네이트류 종류 및 성상이 다양하기 때문에 작업장에서 이소시아네이트류 노출을 평가하기가 쉽지 않다.

공기 중 이소시아네이트류를 평가하기 위해 많은 방법들이 개발되었으나 아직까지 완벽한 방법 없이 여러 방법들이 산업위생분야에서 사용되고 있다. Marcali의 비색법 이후 개발된 방법들은 유도체화와 HPLC 이용이라는 공통점이 있다. 첫 번째 반응성이 매우 커 불안정한 이소시아네이트기($-N=C=O$)를 포집하기 위해 유도체 시약과 반응을 시킨다. 사용되는 유도체시약으로는 1,2-pyridyl-piperazine(1,2-PP), 1-(2-methoxyphenyl)-piperazine(MOPP), 9-(methylanionomethyl)anthracene (MAMA), Typtamine, 1-(9-anthracenylmethyl)piperazine (MAP)등이 있다. 두 번째 화학분야에서 이소시아네이트 분석을 위해 가스 크로마토그래피를 사용하기도 하나, 산업위생 분야에서 개발된 방법들은 대부분 고속액체크로마토그래피 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)을 사용한다. 그러나 유도체 시약에 따라 검출기는 달라진다(Streicher et al., 1998; Levine et al., 1995).

현재 개발된 방법들의 가장 큰 문제점은 폴리우레탄 제품의 생산과 가공 과정에 존재하는 다양한 성상의 이소시아네이트류를 정확하게 포집할 수 있는 개인 시료채취 방법이 없다는 것이다. 여과지에 유도체 시약을 코팅하는 방법은 폴리올이 이소시아네이트와 같이 사용되는 스프레이 공정에서 유도체화가 폴리올과 경쟁을 하기 때문에 공기 중 농도가 낮게 평가된다(Streicher et al., 1994).

또 다른 점은 Toluene-diisocyanate(TDI), Methylene bisphenyl isocyanate(MDI), Hexamethylene diisocyanate(HDI)와 같은 이소시아네이트기가 2개 있는 단량체 이외의 이들의 소중합체나 다중합체를 평가하기가 어렵다. HPLC의 검출기를 2개를 연속하여 사용하는 방법이 있으나 아직까지 소중합체나 다중합체의 종류를 알 수는 없다(Streicher et al., 1996).

우리나라에서 직업성 천식은 발생이 매년 증가하고 있다. 직업성 천식의 원인 중 이소시아네이트류가 차지하는 비중이 가장 크다는 최정근 등(1998)의 연구에 의하면 한 개의 병원에 내원한 천식환자 347명 중 14명이 직업관련성 천식환자로 확인되었는데, 천식유발물질은 7개 케이스가 이소시아네이트, 1개 케이스가 곡물분진, 1개 케이스가 반응성 염료, 5개 케이스는 확인이 어려웠다. 또 직업으로 보면 가구 제조업 종사자가 가장 많았다.

우레탄성분이 도료를 목재에 잘 침착되게 하는 기능이 있기 때문에 목재가구 제조업에서 우레탄 도료를 많이 사용한다. 용매와 함께 사용하는 반응성 우레탄 도료가 가장 널리 사용되며, 비행기 도장, 열차 도장, 자동차 정비 공장에서도 널리 사용된다.

우리나라에서 주로 직업성 천식의 사례나 실험실에서 이소시아네이트 분석방법에 대해 연구가 이루어져 왔다. 강형경 등(1999)은 현장에서 이소시아네이트 농도 분포를 조사했으며, 조사 대상은 단량체 이소시아네이트 노출농도였다.

작업장에서 직업성 천식을 예방하기 위해서는 이소시아네이트류의 노출평가가 우선 되어야 한다. 이소시아네이트가 천식을 유발하는 것 외에 2,4-TDI는 발암성 물질이므로 사용되는 이소시아네이트에 대한 정성 평가도 필요하다(Bernstein, 1996). 또한 비단량체 이소시아네이트가 천식을 유발한다는 보고가 있으므로 비단량체 이소시아네이트의 노출평가도 필요하다.

2. 연구 목적

본 연구에서는 우레탄도료를 사용하는 목재가구 제조공장을 대상으로 개인시료 채취방법인 1,2-pyridyl-piperazine(1,2-PP)-여과지방법과 지역시료채취방법인 Tryptamine-액체 포집방법을 이용하여

첫째 목재가구 제조공장의 도장 근로자의 이소시아네이트류 노출을 평가하고
둘째 이 두 방법을 비교 평가하여 두 방법간의 상호 연관성을 알아보고

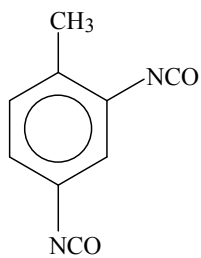
셋째 사용되는 우레탄 도료에서 발생하는 이소시아네이트류의 종류 및 특성을 밝히고자 한다.

3. 문헌 고찰

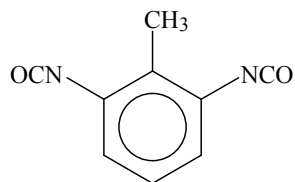
가. 이소시아네이트 정의 (Streicher et al., 1998)

(1) 단량체 이소시아네이트

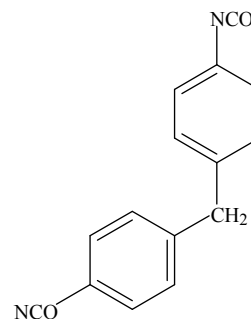
두 개의 기능기($-N=C=O$)를 가진 단량체를 말하며, 모든 소중합체나 다중합체의 초기 물질은 단량체 이소시아네이트이다. 예를 들어 2,4-Toluene diisocyanate, 2,6-Toluene diisocyanate(TDI), 1,6-Hexamethylene diisocyanate(HDI), 4,4-Methylene diphenyl diisocyanate(MDI), Isophorone diisocyanate(IPDI), 1,5-Naphthalene diisocyanate(NDI), Methylene bis(4-cyclohexylisocyanate) (HMDI) 등이 있다. 상업적인 TDI는 2,4-TDI와 2,6-TDI가 80:20 또는 75:25로 혼합되어 있다.



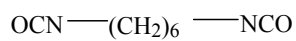
2,4-TDI



2,6-TDI



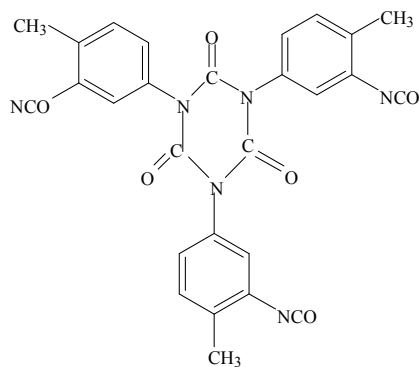
4,4'-MDI



HDI

(2) 폴리이소시아네이트

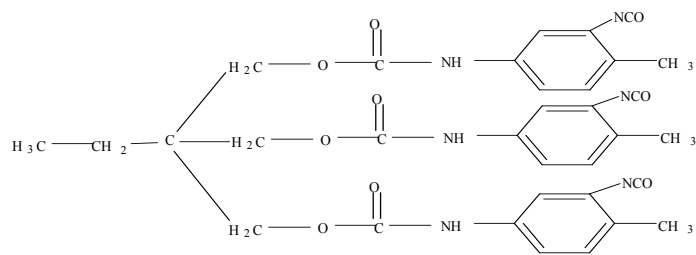
단량체 이소시아네이트가 서로 연결되거나 단량체가 두 개이상의 기능기를 가진 알코올이나 아민과 반응한 것으로 이소시아네이트기를 가지고 있다.



Polyisocyanate of TDI

(3) 프리폴리머

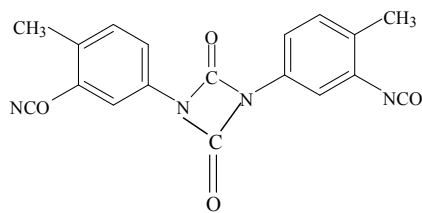
과량의 이소시아네이트나 폴리이소시아네이트가 폴리올과의 반응으로 만들어진 다. 상업적으로 이용되는 상품들의 경우 휘발성이 큰 단량체 이소시아네이트 대신 프리폴리머를 가지고 있다. Urethane adduct, Urethane prepolymer 등이 있다.



Prepolymer adduct of TDI and Trimethylolpropane

(4) 올리고머

비교적 분자량이 작은 폴리이소시아네이트를 말한다. 이소시아네이트 2분자가 반응한 Desmodur, Biuret, Isocyanurate 등이 있다.



Desmodur TT

나. 생산품의 용도 (Oertel, 1985)

(1) 연질 폴리우레탄 폼

연질 폴리우레탄 폼은 주로 TDI 및 MDI에 의해 생산된다. 초기에 석판 (slabstock)을 제조한 후 석판을 이용해 가구 쿠션, 매트리스, 자동차 및 비행기 등의 좌석, 섬유, 포장용기 등을 제조한다.

(2) 경질 폴리우레탄 폼

대개 절연물질로서 사용된다. 경질폴리우레탄 폼에는 TDI와 다중합 MDI가 사용되나 MDI의 다양한 특성 때문에 MDI가 더 많이 사용된다. 이를 이용한 제품에는 냉장고 본체, 냉장트럭, 절연판, 절연재, 자동차 내장, 포장재 등이 있다.

(3) Integral Skin foam(일체 성형의 외판 폼)

핸들, 범퍼, 신발, 프레임, 스키, 스타디움 의자 등을 만드는데 사용된다.

(4) Solid Polyurethane (탄성제)

휠 조인트를 비롯한 다양한 자동차 생산에 사용하며, 롤러, 스타디움 트랙, 전자산업에서 케이블 코팅등에 사용한다. 신발커버나 스키 부트도 탄성제를 이용하여 만든다.

(5) 폴리우레탄 페인트와 코팅제

목재의 표면 처리용으로 사용되며 항공기 및 열차, 자동차 정비소에서 코팅제로 사용한다. 섬유, 종이, 가죽 등의 코팅제로도 사용한다. 경화제로서 HDI 또는 TDI 프리폴리머가 사용된다.

(6) 폴리우레탄 접착제(Adhesives)와 바인더

신발산업, 플라스틱 접착, 의류산업, 자동차 산업등에서 사용된다. 주물공장 중 자공정에서 모래 결합시킬 때 MDI로 만든 바인더 사용하기 때문에 열가수분해시 MDI가 발생한다. 인조피혁공장에서도 폴리우레탄 TDI 접착제를 사용한다(인조 섬유제조시 MDI 수지를 사용하기 때문에 공기 중에는 MDI, TDI 동시 발생 가능하다).

다. 이소시아네이트의 건강장해

이소시아네이트는 눈, 코, 폐의 점막을 자극하며, 감작반응을 일으키며, 과민성 폐렴을 일으킨다. 또한 상업적인 TDI(주로 2,4-TDI와 2,6-TDI가 80:20으로 혼합된 것)는 동물실험에서 발암성이 있다고 나타나 미국 산업안전보건청에서는 잠재적인 발암물질로 규정하고 있다.

이소시아네이트류는 눈과 소화기관, 호흡기관의 점막에 매우 자극적이다. TDI를 피부에 직접 접촉할 경우 염증이 나타나기도 한다. 호흡기 자극이 계속되면 화학물질 기관지염으로 발전된다. 이소시아네이트는 감작 반응을 일으키거나, 감작반응이 생긴 근로자의 경우 노출기준 아래에서도 증상이 나타난다. 과민성 폐렴 증상은 감기 증상과 유사하게 열, 근육통, 두통이 나타나며, 마른 기침, 가슴 답답한 증상도 나타난다. 증상이 더 발전되면 숨쉬기 곤란함, 피로, 체중 감소 등이 나타난다. 국제 암 연구소(International Agency for Research on Cancer)와 국제보건기구에서는 TDI에 대해 발암성을 조사한 결과 각각 동물발암성 물질 및 잠재적인 인간에 대한 발암성물질로 결론을 내렸다.

이소시아네이트에 의한 천식 증상은 매우 다양하며, 노출이 멈춘 수년 후에도

지속될 수 있다. 또한 사고에 의해 고농도에 노출된 적이 있는 경우 매우 낮은 이소시아네이트 노출에도 증상이 다시 나타날 수 있다.

이소시아네이트에 의한 직업성 천식은 노출 후 일정한 잠재기 후에 나타나기는 하나 이소시아네이트 특이 항원 IgE은 실제 이소시아네이트 천식환자 소수에 게서만 검출된다(Bernstein, 1999).

Tarlo 등(1997)은 캐나다에서 이소시아네이트에 의한 직업성 천식으로 보상 받은 사람들이 근무한 작업장과 보상받은 사람들이 없는 작업장의 이소시아네이트 농도를 비교한 결과 0.005 ppm을 초과하는 경우가 직업성 천식으로 보상받은 사람들이 근무한 작업장에서 더 많았다(TDI 사용한 경우 43% vs 22%, MDI 사용한 경우 40% vs 27%)고 보고하였다. 이는 이소시아네이트 노출과 직업성천식과의 관계에서 양-반응 관계가 있음을 나타낸다.

라. 노출기준

우리나라 노동부에서는 2,4-TDI와 MDI에 대해서만 8시간노출기준, 0.005 ppm을 정하고 있다. 이에 반해 미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration)에서는 2,4-TDI에 대해 최고노출기준(Ceiling) 0.02 ppm으로 정하고 있다. 미국 국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health)에서는 2,4-TDI를 발암성으로 규정하고, 가능한 낮은 농도로 관리하도록 하고 있다. 미국 산업위생가협회 (American Conference Gornmental Industrial Hygienist)에서는 2,4-TDI를 발암성으로 규정할 뿐 아니라 2,4-TDI와 2,6-TDI 두 가지 모두를 직업성천식 유발물질로 보고 8시간 노출기준을 0.005 ppm으로 정하고 있다. ACGIH에서는 TDI외에도 MDI, HDI, HMDI, IPDI에 대해서도 노출기준을 정하고 있다. 영국에서는 총 이소시아네이트 반응기로 노출기준을 정하고 있다. 단량체 이소시아네이트 뿐 아니라 비단량체 이소시아네이트도 정량하여 합하도록 기준을 정하고 있다.

<Table 1-2> The Exposure Limit of Various Countries

(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Isocyanate	MOK	Exposure Limit-Full shift			Exposure Limit-Short time			
		NIOSH REL	ACGIH TLV	UK- HSE	NIOSH REL	ACGIH TLV	UK- HSE	OSHA PEL
TDI	40	Carcinogen	36	No	No	140	No	140
MDI	55	50	51	No	200	No	No	200
HDI	No	35	34	No	140	No	No	No
TRIG	No	No	No	20	No	No	70	No

*Oregon state :HDI-based polyisocyanates 0.5 mg/m^3 , ceiling 1.0 mg/m^3

마. 측정 및 분석 방법 비교

(1) Marchali 방법

시료포집을 위해 염산과 초산을 사용하며, 발색을 위해 N-1-naphylethylenediamine을 사용하는 비색법이다. 방향족아민이 공기중에 존재할 경우 간접영향을 받으며, 각각의 이소시아네이트에 대해 특이성이 없다. 낮은 농도에서 단시간노출을 측정할 경우 민감도가 떨어진다. Marchali방법에서 TDI 증기는 90~95%의 포집효율을 가지나 MDI 에어로졸의 포집효율은 약 35% 정도밖에 되지 않는다는 보고가 있다(Levine et al., 1995).

이러한 Marchali 방법을 변형하여 인산을 실리카겔관에 코팅하여 HPLC로 분석하는 방법을 개발하기도 하였다(Colli et al., 1993).

(2) OSHA 방법

1-(2-pyridyl)piperazine (PP)를 유리섬유 여과지(glass fiber filter)에 코팅하여 시료를 포집한 후 HPLC의 UV 검출기로 분석한다. 측정대상물질이 MDI인 경우 여과지에 1-(2-pyridyl)piperazine (PP)양을 증가시키나 OSHA 방법은 MDI를 측정할 때 발생하는 에어로졸의 크기에 따라 MDI를 과소 평가한다. 13-mm 여과지를 사용할 경우 입자가 큰 MDI의 손실을 줄일 수 있다.

우레탄 도료 스프레이 작업에서 발생하는 에어로졸은 이소시아네이트와 폴리올이 혼합되어 있어, 이소시아네이트기가 유리섬유여과지에 코팅된 시약과 접촉하기가 어려워진다. 유리섬유여과지를 이용한 에어로졸의 포집효율을 높이기 위해 diethyl phthalate나 diphenylmethane을 여과지에 소량 첨가하거나, 시료포집 후 즉시 유도체 시약 용액에 여과지를 탈착시키는 방법들이 고안되었다 (Streicher, 1999)

(3) NMAM 2535

N- [(4-nitrophenyl)methyl] -propylamine을 유리섬유(glass wool)에 코팅하여 시료 포집 후 HPLC UV로 분석하는 방법으로서 최근에는 지방족 이소시아네이트에 대해서는 사용되나 방향족 이소시아네이트에 대해서는 사용하지 않는다. 또한 증기는 잘 포집하나 0.1-1.0 μm 크기의 에어로졸은 포집효율이 낮고 변이가 크다.

(4) NMAM 5521

이 방법은 원래 영국에서 개발된 방법(United Kingdom Health and Safety and Executive Method MDHS 25)과 매우 유사하며, 단량체 이소시아네이트 뿐 아니라 비단량체 이소시아네이트의 정량도 목적으로 하고 있다.

1-(2-methoxyphenyl)piperazine을 톨루엔에 녹여 시료를 포집한 후 분석에 HPLC UV 검출기와 전기화학검출기를 이용하는 NAMA 5521은 MDI 에어로졸에 대해 포집효율이 낮다. 또한 TDI-우레탄에서 비단량체 이소시아네이트를 정량할 경우 TDI/MOPP 반응기가 UV검출기나 전기화학검출기에서 정량적으로 반응하지 않고, 전기화학검출기와 UV 검출기의 검출한계(LOD)에 차이가 있어 ECD/UVD 반응비를 구할 경우 어려움이 있다. 또한 전기화학검출기를 안정화 시키기가 매우 어렵다. 따라서 NIOSH 5521방법은 단량체 이소시아네이트 정량에만 사용하도록 하고 있다(Tarr, 1992; Streicher et al., 1995).

(5) NMAM 5522

캐나다의 방법을 변형하였다. DMSO(Dimethylsulfoxide) 용액에 Tryptamine

을 녹여 단량체 및 비단량체 이소시아네이트를 정성, 정량한다. HPLC 형광검출기와 전기화학검출기를 분석에 사용한다. 형광검출기는 정량에 사용되며, 전기화학검출기는 이소시아네이트 반응기를 확인하는 목적으로 사용된다.

개인시료포집 위해서 XAD-2 tube에 Tryptamine을 코팅을 해보았으나 DMSO에 Tryptamine을 녹인 경우에 비해 HDI 단량체와 소중합체의 포집효율이 60% 정도로 나타났다(Rudzinski, 1997).

(6) ISO-CHEK Method

5 μ m PTFE 여과지와 MAMA유도체 시약이 코팅된 유리섬유여과지를 이용하여 포집을 한 후 HPLC UV와 형광검출기를 이용하여 분석한다. MAMA 유도체 시약은 매우 강한 흡수도와 형광특성을 가지기 때문에 총 이소시아네이트 결정에 유효하다. 이미 수년동안 비단량체 이소시아네이트 정량에 사용되어졌다. MAMA로 유도체화된 이소시아네이트의 UV반응은 이소시아네이트 구조와 독립적이나 형광반응은 이소시아네이트 구조에 영향을 많이 받는다.

바. 적정한 방법 선택기준

미국 NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM) 서문에 “공기중 이소시아네이트 노출 결정”이란 장이 있다. 현재까지 개발된 이소시아네이트 측정 및 분석 방법들은 각각 장점과 단점을 가지고 있어, 측정 대상 이소시아네이트 종류와 성상, 측정 목적에 따라서 적합한 방법을 선택하여야 하므로 선택 가이드라인을 제시하였다.

TDI, MDI 단량체들은 다양한 유도체 시약들로서 분석이 가능하다. 1,2-pyridyl-piperazine 유도체 시약의 경우 유도체화가 된 표준물질이 Supelco에서 상용화 되고 있어 표준물질을 유도체화 시켜야 하는 번거로움을 덜 수 있다.

그러나 1,2-pyridyl-piperazine을 유도체화 시킨 여과지를 이용할 경우 본 연구 결과에서 나타난 바와 같이 우레탄도료 사용 공정에서 포집효율이 급격히 감소한다. 임핀저에서 포집이 어려운 2 μ m 미만의 에어로졸을 여과지에서 포집하므로 실험실에서는 여과지에서 포집효율이 더 좋으나 도장 공정에서 이소시아네이트와 동시에 존재하는 폴리올의 영향으로 이소시아네이트 유도체화가 방해를 받아

여과지에서 포집효율이 임핀저보다 감소한다.

시료채취에서 단량체 이소시아네이트가 에어로졸로 발생할 경우 적절한 개인 시료채취 방법을 찾기 어렵다. 임핀저의 경우 용매가 유해한 물질이 많아 개인시료채취방법으로 사용하기가 어렵다.

TDI 제조공장외에는 TDI, MDI와 같이 증기압이 높은 단량체보다 분자량이 더 큰 프리폴리머, 올리고머등을 원재료로서 사용하고 있다. 증기압이 낮으나 에어로졸로 발생할 경우 반응성이 큰 NCO 기를 가진 소중합체나 다중합체가 공기 중에 존재한다. 최근에 프리폴리머, 올리고머 등에서 NCO 반응기로 인한 건강장해가 보고됨에 따라 다양한 분자량을 가진 이소시아네이트 화합물들을 정량하려는 연구들이 계속되고 있다. MAMA 유도체시약의 경우 단량체 이소시아네이트 유도체 표준물질을 한 회사(Omega Specialty Instrument Co.)에서 상용화하고 있으나 나머지 유도체시약들은 표준물질을 제조해야 한다.

또한 이러한 방법들은 LC/MS를 사용하는 경우를 제외하고는 거의 모두 2개의 검출기를 동시에 사용하고 있다. 비단량체 이소시아네이트의 경우 표준물질을 얻기가 어려워, 정량에 문제가 있으며, 두 개의 검출기를 이용하더라도 이소시아네이트 화합물임을 확인하는 것이 어렵다.

이런 문제들을 해결하기 위해 다양한 유도체 시약 개발과 함께 여러 가지 검출기를 이용한 방법들이 계속 연구되고 있다.

제2장 대상 및 방법

1. 대상

우리나라에서 규모가 큰 목재가구 제조공장들은 주로 경인지역에 위치해 있다. 경인지역에 소재한 7개의 목재가구 제조 공장의 도장 작업 근로자들과 작업장소를 중심으로 조사하였다.

2. 조사 방법

가. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지 방법 (OSHA 42 방법)

(1) 시료채취

유리섬유 여과지에 1,2-pyridyl-piperazine 0.2 mg/ml 디클로메탄 용액 0.5 ml를 도포시킨 후 진공오븐에서 건조시킨 후 카세트에 장착하였다. MDI를 포집하기 위해 1,2-pyridyl-piperazine 2.0 mg/ml 디클로메탄 용액 0.5 ml를 도포시킨 유리섬유 여과지를 따로 준비하였다.

카세트에 연결한 개인시료채취 펌프의 유량은 1ℓ/min이며, 사용전후에 보정하였다. 시료채취는 오픈 페이스로 하였으며, 포집시간은 4 ~ 6 시간이었다. 시료는 실험실에서 분석 전까지 냉장 보관하였다.

시료 전처리에는 TDI, HDI를 포집한 여과지에는 아세토니트릴과 디메틸설폭사이드(DMSO)을 9:1(v/v)로 혼합한 추출액 2 ml, MDI를 포집한 여과지에는 4 ml를 넣은 후 1시간 동안 방치하여 추출하였다.

(2) 분석방법

표준용액은 Supelco에서 제조하여 판매하고 있는 N, N'-(2-Methy-1,3-phenylene)bis [4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide] , N, N'-(4-Methy-1,3-phenylene)bis [4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide] , N, N'-1,6-Hexanediylbis [4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide] , N, N'-(Methylenediphenylene)bis [4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide] 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Dimethy sulfoxide를 아세트니트릴로 희석하여 사용하였다.

고속액체크로마토그래피의 분석조건은 표와 같다.

<Table 2-1> The Analytical Condition of OSHA 42 and 47

Variable	Condition
Instrument	HPLC (Waters Alliance system)
Column	Symmetry C ₁₈ (3.9 mm×150 mm×5 μm)
Mobil phase	Acetonitrile : 0.01 M Ammonium acetate (pH 6.2) = 30: 70
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	10 μl
Detector	UVD(Waters 2487) 254 nm
	Fluorescence Detector (Waters 464) excitation 240 nm, emission 370 nm

나. Typtamine-액체포집방법 (NMAM 5522)

(1) 시료채취

흡수액은 Tryptamine 0.45 mg/ml 디메틸설폭사이드 (DMSO) 용액을 이용하였다. 온도가 13 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 경우 디메틸설폭사이드:아세트니트릴= 80:20 (V/V)에

Tryptamine 0.45 mg/ml를 만들었다. 미드갯 임핀저를 연속으로 연결한 후 앞 쪽 미드갯 임핀저에 흡수액 20 ml을 넣어 시료채취를 하였다. 미드갯 임핀저에 연결한 개인시료채취 펌프의 유량은 1ℓ/min이며, 사용전후에 보정하였다. 포집이 끝난 후 흡수액을 불투명한 관에 보관하여 실험실로 이동하였다.

분석전까지 상온에서 보관하였다. 전처리 없이 기기에 넣어 분석한다.

(2) 표준용액 제조

Tryptamine-isocyanate 유도체 표준시약은 상용화되어 있지 않기 때문에 직접 만들어서 사용하여야 한다.

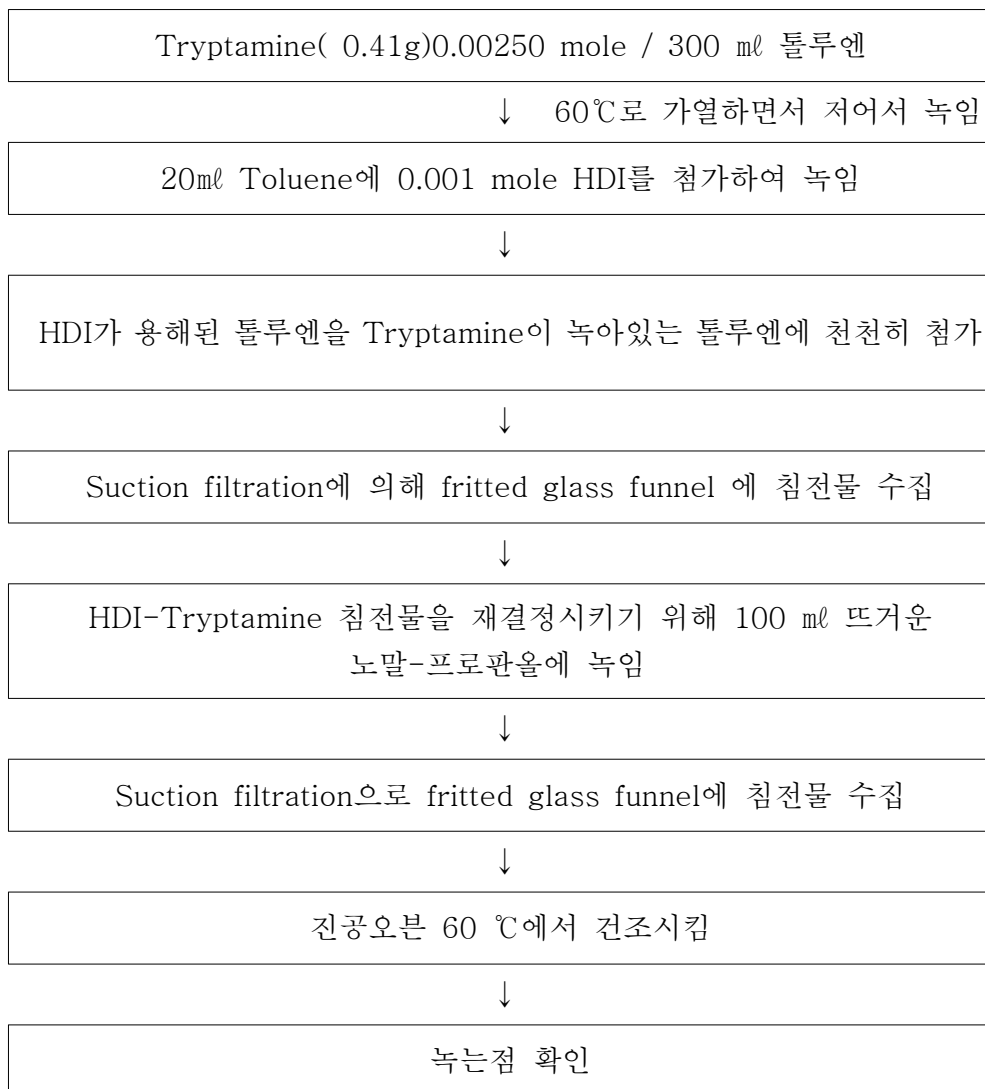
(가) 2,4-TDI-Tryptamine 표준용액 제조



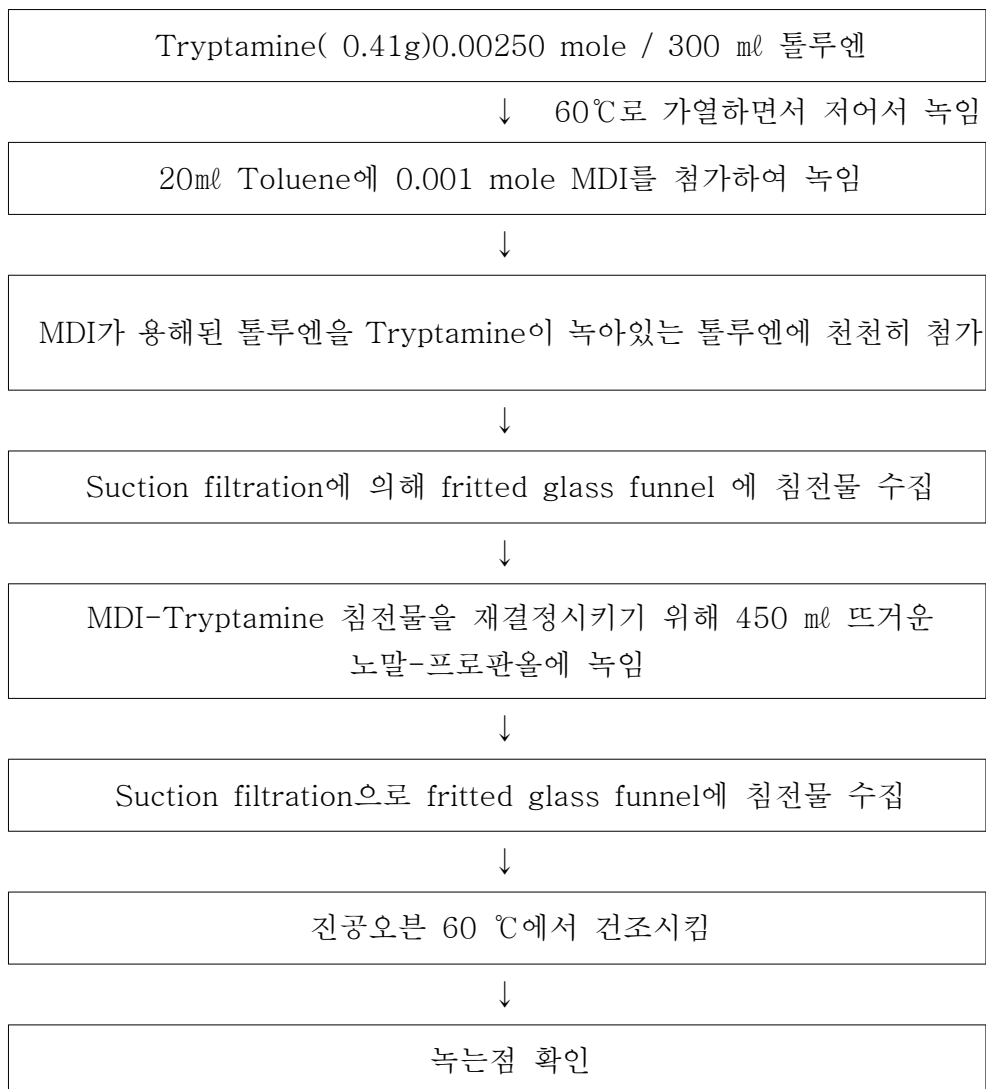
(나) 2,6-TDI-Tryptamine 표준용액 제조



(다) HDI-Tryptamine 표준용액 제조



(라) MDI-Tryptamine 표준용액 제조



<Table 1-3> The Melting Point of Isocyanate-Tryptamine

Tryptamine-Derivatives	Melting Point (°C)
2,4-TDI-Tryptamine	216 ~ 219
2,6-TDI-Tryptamine	298 ~ 301
MDI-Tryptamine	~ 270
HDI-Tryptamine	201 ~ 201.5

(3) 분석조건

제조한 Tryptamine-isocyanate 표준용액을 시료채취 흡수액에 녹여 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 만든 후 시료채취 흡수액으로 희석하여 사용하였다. Tryptamine-isocyanate는 형광검출기로 정량한다. 비단량체의 존재 여부를 확인하기 위해 다음과 같은 조건에서 현장시료를 60분 ~ 100분 동안 분석하였다.

<Table 1-4> The Analytical Condition of NIOSH 5522

Variable	Condition
Instrument	HPLC (Waters Alliance system)
Column	Symmetry C ₁₈ (3.9 mm×150 mm×5 μm)
Mobil phase	Acetonitrile : 0.1N Sodium acetate trihydrate buffer (0.6%) (pH 5.5) = 40 : 60
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	25 μl
Detector	Fluorescence Detector (ex: 275 nm, em 320 nm) Electrochemical Detector (AgCl + 0.80V)

다. 비단량체 이소시아네이트 평가 방법

비단량체 이소시아네이트를 평가하기 위해 검출기 두 개를 사용하였다. NMAM 5522 (Typtamine-derivative) 방법에서는 형광검출기 크로마토그램에 나타난 모든 피크들은 이소시아네이트와 관련이 있다고 가정한다(전기화학검출기로 확인을 한다).

제3장 조사 결과 및 고찰

1. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지 코팅(OSHA 방법)에 의한 근로자 노출 평가

가. 근로자의 TDI 노출농도

1,2-pyridyl-piperazine을 코팅한 여과지 방법을 이용한 7개의 사업장에서 근로자의 개인 노출을 평가하였다. 시료에 따라서 부분적으로 노출기준인 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하는 경우는 있었으나 시간가중평균치를 구하면, 노동부의 노출기준을 초과하는 경우는 한 명도 없었다.

근로자들의 시간가중평균치를 구한 후 사업장별 대표값을 기하평균으로 구하였다. D사업장의 기하평균이 2,6-TDI와 2,4-TDI가 각각 5.960 , $1.146 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 사업장 중 농도가 가장 높았다. 최고 농도는 2,6-TDI와 2,4-TDI가 각각 13.36 , $4.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. A 사업장의 기하평균은 2,6-TDI와 2,4-TDI가 각각 2.451 , $0.735 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 사업장 B, C, E, F는 매우 저농도로 나타났으며, G 사업장은 모두 ND로 나타났다.

<Table 3-1> The Concentration of the Workers of Monomer Isocyanates
evaluated by PP-filter Method (unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Company	N	2,6-TDI			2,4-TDI		
		GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
A	3	2.451	2.23	1.12 - 5.55	0.735	2.33	0.40 - 1.93
B	3	0.019	1.16	ND - 0.02	ND	ND	ND
C	5	0.167	6.02	ND - 1.20	0.079	2.63	ND - 0.19
D	10	5.960	2.20	1.11 - 13.36	1.146	2.49	0.23 - 4.10
E	4	ND	ND	ND	0.029	3.26	ND - 3.26
F	7	0.118	12.26	ND - 2.84	ND	ND	ND
G	3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Total	35	0.282	15.14	ND - 13.36	0.101	7.52	ND - 4.10

※ LOD=0.016 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

각 사업장에 따라 근로자의 노출농도가 통계적으로 유의하게 달랐다($p<0.05$). 근로자들의 노출농도가 가장 높은 D사업장은 상업적인 이소시아네이트를 구매하여 우레탄도료를 자체적으로 생산하여 사용하였다. 나머지 사업장들은 상업적인 우레탄도료를 구매하여 사용하고 있었다. D사업장의 모든 작업장소에는 환기설비가 갖추어져 있었으나 환기설비가 미비한 사업장보다 근로자의 노출농도가 높았다. 작업량과 작업강도가 타사업장보다 높았으나 가장 큰 차이점은 우레탄도료의 종류이다. TDI가 Trimethylopropane(TMP)과 반응된 프리폴리머가 우레탄도료 경화제에 용매에 녹여서 들어있다. TDI의 노출농도가 높다는 것은 미반응 TDI가 많을 가능성과 경화제 중 프리폴리머의 함유량이 높을 가능성 두 가능성이 있다. 그러나 이미 TDI와 TMP가 반응이 된 프리폴리머를 구입하여 사용하면 다른 우레탄도료보다 미반응 TDI가 많을 가능성보다 경화제중 프리폴리머의 함유량이 높을 가능성이 더 크다.

D 사업장내 환기시설은 대부분 유수식 스프레이 부스형태로 되어 있고, 한 작업장소는 최근에 건식방식으로 환기시설을 설치하였는데 이 곳에 근무하는 근로자의 노출농도가 오히려 더 높았다.

MDI는 40개의 지역시료로 채취하였으나 단 2개에서 낮은 농도로 검출되었기 때문에 자료로 제시하지 않았다. MDI 우레탄 도료는 하이그로시 제품 생산시에는 사용하였으나, 현재는 하이그로시 제품을 거의 생산하지 않으므로 MDI 우레탄 도료가 거의 사용되지 않았다.

분석시에는 HPLC UV 검출기와 형광검출기를 같이 이용하였다. UV 검출기는 낮은 농도의 경우 정량성이 떨어지고, 검출이 어려웠고, 형광검출기는 높은 농도에서는 정량성이 떨어져 두 검출기를 이용하여 TDI를 정량하였다.

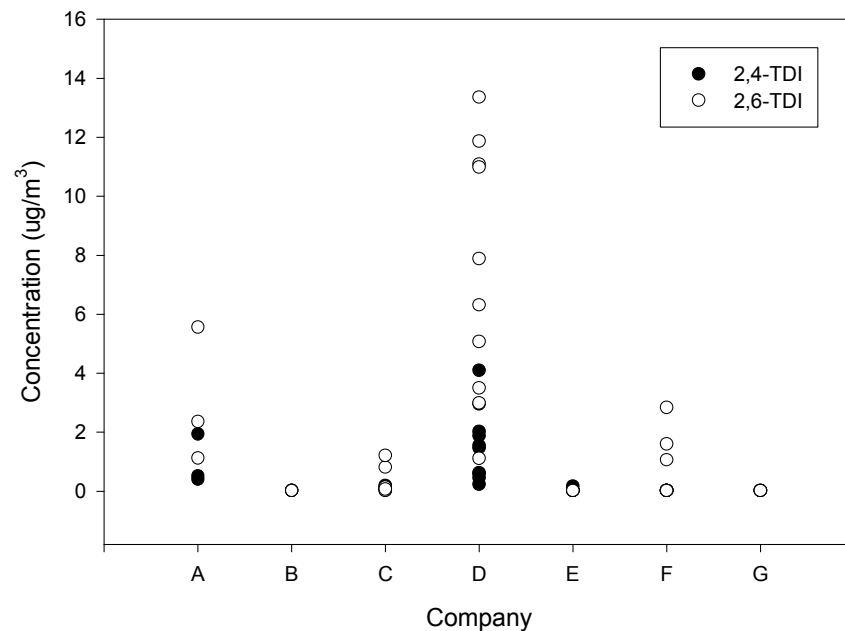


Figure 3-1. The TDI Concentration of Workers

나. 공기 중 2,6-TDI와 2,4-TDI 발생농도 비교

근로자 개인시료 중 거의 모든 시료에서 2,6-TDI의 농도가 2,4-TDI 농도보다 높게 나타났다. 일반적으로 상업적 TDI의 경우 2,4-TDI와 2,6-TDI가 80:20이나 75:25로 혼합되어 있어 공기중에서 2,4-TDI의 농도가 더 높을 것으로 기대된다. 그러나 실제로 2,4-TDI가 더 많이 함유되어 있음에도 불구하고 노출평가에서 2,6-TDI 농도가 더 높은 것은 프리폴리머 제조시 2,4-TDI-TMP 반응이 2,6-TDI-TMP 반응보다 더 잘 이루어지기 때문이다. 이성질체가 혼합된 TDI를 사용할 경우 공기중에서 2,6-TDI의 농도가 2,4-TDI의 농도보다 높을 가능성이 많다.

강형경 등(1999)의 연구결과에 의하면 가구 제조공장에서 2,6-TDI, 2,4-TDI의 기하평균농도가 각각 1.70, 0.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 본 연구의 기하평균 0.282, 0.101 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 약간 높게 나타났다. 그러나 사업장별 농도가 매우 다른 상황에서 사업장이 같지 않은 두 연구를 직접 비교하기는 힘들다. 그러나 공통점은 1,2-pyridyl-piperazine을 코팅한 여과지 방법을 이용하여 가구제조공장에서 근로자의 노출평가를 할 경우 전반적으로 농도가 매우 낮음을 알 수 있다.

공기중 이소시아네이트류를 여과지방법을 이용하여 포집할 때 $2\mu\text{m}$ 보다 큰 에어로졸의 포집 효율이 떨어진다는 문제점이 있다. 포집효율은 에어로졸의 크기와 경화속도에 의해 결정되며, 경화속도는 이소시아네이트류의 성질, 폴리올과 같은 반응물질, 촉매종류, 온도에 따라 달라진다. 우레탄도료의 도장작업 공정에서는 에어로졸의 입자가 크며, 폴리올이 여과지에서 유도체화에 경쟁하기 때문에 포집효율이 떨어져 실제보다 근로자의 노출농도가 과소평가되었을 가능성이 있다.

2. 지역시료를 이용한 1,2-pyridyl-piperazine-여과지 방법과 Typtamine-액체포집 방법 비교 평가

1,2-pyridyl-piperazine을 코팅한 여과지 방법과 Typtamine을 이용한 액체포집 방법을 비교하기 위해 두 가지 방법으로 동시에(side by side) 시료를 채취하였다. 공간의 차이에 따른 포집 오차를 감소시키기 위해 가능한 카세트와 임판저의 흡입구가 10 cm이내에 있도록 하였다. 시료는 작업자의 주위에서 높이 50 cm 정도 되는 곳에 두었다.

Typtamine-액체포집방법에서 2,6-TDI, 2,4-TDI 모두 1,2-pyridyl-piperazine-여과지 방법보다 높은 농도를 나타냈다. 표3-2는 이 두 방법에 의한 2,6-TDI의 농도를 사업장별로 나타냈고, 표 3-3은 사업장별 2,4-TDI 농도이다. D 사업장에서 1,2-pyridyl-piperazine 유도체화에 의한 시료들의 기하평균 농도는 $11.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인데, Typtamine 유도체화에 의한 시료들의 기하평균농도는 $52.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 2,4-TDI의 농도는 가장 농도가 높은 D 사업장의 경우 기하평균이 각각 $5.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 2,6-TDI의 경우 두 방법간의 기하평균이 5배 정도 차이가 났는데 2,4-TDI의 경우 역시 기하평균이 5배 정도 차이가 난다.

<Table 3-2> The comparison of 2,6-TDI concentration between
1,2-piperazine-filter method and Typtamine-DMSO method
(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Company	N	2,6-TDI by Tryptamine-derivative			2,6-TDI by PP-derivative		
		GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
A	2	31.68	2.93	14.81 - 67.74	6.07	1.72	4.15 - 8.89
B	6	3.72	1.50	2.26 - 5.99	0.04	1.96	ND - 0.11
C	6	2.40	2.85	0.57 - 7.75	0.20	10.21	ND - 2.91
D	10	52.54	2.78	9.10 - 233.49	11.34	2.86	2.54 - 35.96
E	4	0.49	1.83	ND - 1.14	ND	ND	ND
F	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G	6	1.21	7.89	ND - 18.51	0.64	19.04	ND - 9.48
Total	36	4.69	8.15	ND - 233.49	0.46	19.16	ND - 35.96

LOD of 2,6-TDI by Tryptamine-derivative = $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$

LOD of 2,6-TDI by PP-derivative= $0.016 \mu\text{g}/\text{m}^3$

<Table 3-3> The comparison of 2,4-TDI concentration between 1,2-piperazine-filter method and Typtamine-DMSO method (unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Company	N	2,4-TDI by Tryptamine-derivative			2,4-TDI by PP-derivative		
		GM	GSD	Range	GM	GSD	Range
A	2	7.99	3.01	3.67 - 17.40	1.69	1.15	1.53 - 1.87
B	6	0.36	1.37	ND - 0.691	ND	ND	ND
C	6	0.44	2.21	ND - 2.21	0.07	5.9	ND - 0.88
D	10	6.99	5.57	0.32 - 38.39	1.31	7.11	ND - 6.18
E	4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
G	6	0.78	3.75	ND - 4.61	0.15	11.88	ND - 1.58
Total	36	1.12	5.63	ND - 38.39	0.13	11.10	ND - 6.18

LOD of 2,4-TDI by Tryptamine-derivative = $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$

LOD of 2,4-TDI by PP-derivative = $0.016 \mu\text{g}/\text{m}^3$

2,6-TDI에 대해 1,2-pyridyl-piperazine- 여과지 방법과 Typtamine-액체포집방법간의 상관성을 알아보기 위해 회귀분석을 실시하였다. 검출되지 않은 시료를 포함했을 경우는 회귀방정식이 다음과 같았다.

$$Y = 10^{(0.657 \log X + 0.784)} (r^2 = 0.61) \dots (1)$$

[X=PP-여과지방법 농도, Y=Typtamine-액체포집방법 농도]

짜지은 두 시료 중 어느 하나에서라도 검출되지 않은 경우를 제외했을 때는 회귀방정식이 다음과 같았다.

$$Y = 10^{(0.558 \log X + 1.036)} (r^2 = 0.78) \dots (2)$$

[X=PP-여과지방법 농도, Y=Typtamine-액체포집방법 농도]

검출되지 않은 시료를 제외했을 때 상관계수가 더 좋아진다. PP-여과지방법을 이용해 개인노출평가를 했을 경우 식 (2)를 이용해서 Typtamine-액체포집방법에서의 농도를 추정할 수 있다. 추정된 식을 이용하므로 상당한 오차를 포함하고 있으나 PP-여과지방법에서 과소평가하는 부분을 보정할 수 있다.

D 사업장 개인노출평가에서 나온 2,6-TDI의 기하평균 $5.960 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 식 (2)를 이용하여 추정해 보면 $29.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 된다.

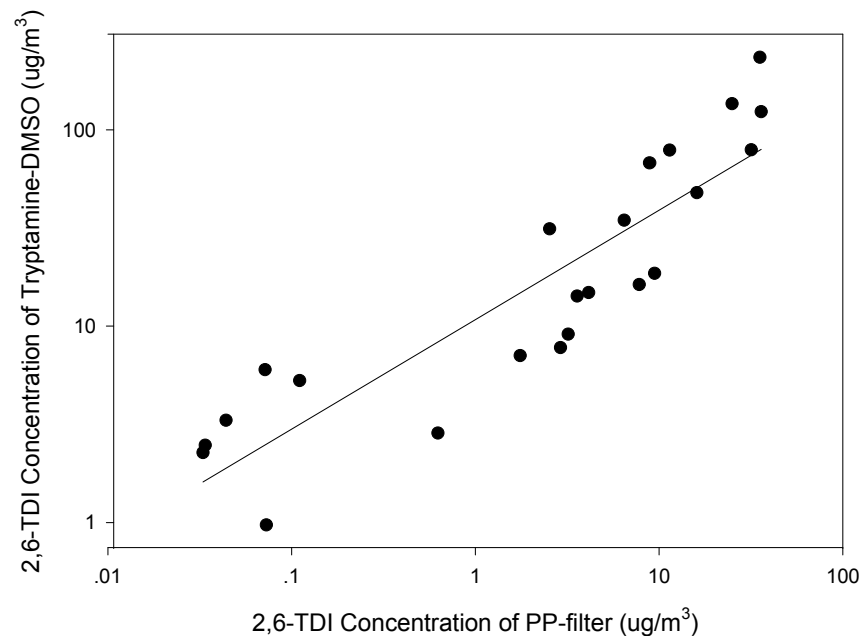


Figure 3-2. The Linear Regression Model of 2,6-TDI Concentration

2,4-TDI는 모든 시료를 이용하였을 때는 회귀방정식의 $r^2=0.73$ 이었으나, 검출되지 않은 시료를 제외한 경우 $r^2=0.23$ ($p<0.05$)으로 감소하였다. 2,4-TDI 분석결과는 검출되지 않은 시료들이 많았고, 농도도 매우 낮았기 때문에 이 조사결과로

회귀방정식을 추정하기가 어렵다.

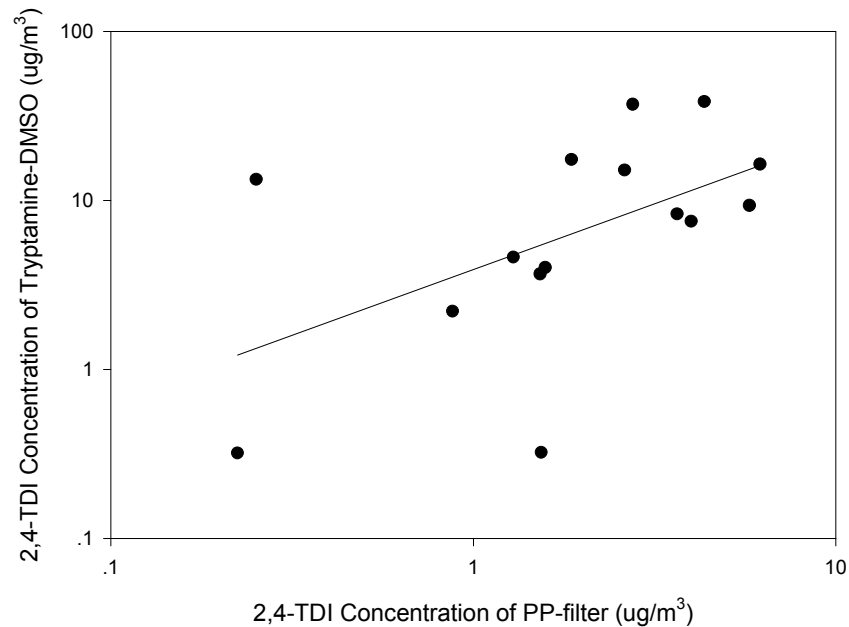


Figure 3-3. The Linear Regression Model of 2,4-TDI Concentration

Typtamine 유도체화 방법에서 포집효율을 높이기 위해 여러 방법을 조사하였다. 실험실에서 페닐이소시아네이트 증기에 대해 여러 가지 시료채취 미디어의 포집효율을 조사한 결과 XAD-2 튜브가 임핀저와 거의 유사한 결과를 나타냈다 (Wu et al., 1992). 그러나 실제 스프레이 도장이 이루어지는 곳에서 HDI-based 이소시아네이트를 측정할 결과 Typtamine을 코팅한 XAD-2의 포집효율은 임핀저 결과의 평균 60%에 불과했다(Rudzinski et al., 1997).

3. Typtamine-액체포집방법을 이용한 비단량체 이소시아네이트 평가

우리나라 목재 가구 공장에서 사용되는 우레탄 도료는 경화제와 주제가 별도로 구성되어 사용직전에 혼합하도록 되어 있다. 경화제에는 3몰의 TDI가 1몰의 Trimethylopropane과 반응한 Urethane adduct의 프리폴리머 상태로 존재한다. Urethane adduct는 에틸아세테이트에 녹아 반고체 상태로 있다. 따라서 목재 가구 공장에서 발생하는 비단량체 이소시아네이트는 Urethane adduct와 이의 분해산물이 될 것이다.

<Table 3-4>The concentration of non-monomeric isocyanate
(unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Company	N	Non-monomeric isocyanate		
		GM	GSD	Range
A	2	46.52	2.32	21.66 - 71.38
B	6	ND	ND	ND
C	6	13.81	8.59	ND - 38.40
D	10	181.47	3.11	22.91 - 538.38
E	4	12.66	1.90	5.85 - 23.86
F	2	13.90	1.02	13.70 - 14.10
G	6	11.74	7.84	ND - 24.64
Total	36	59.48	7.78	ND - 538.38

Typtamine-액체포집방법으로 비단량체 이소시아네이트 유도체를 포집하여 표 3-4는 단량체 이소시아네이트 피크 뒤에 나타난 피크들을 전기화학검출기로 확인을 한 후에 2,6-TDI의 농도를 기준으로 해서 비단량체 이소시아네이트를 형광검출기로 정량한 것이다. 비단량체 이소시아네이트도 단량체 이소시아네이

트와 마찬가지로 사업장에 따라 매우 달랐다. 단량체 이소시아네이트 농도가 가장 높았던 D 사업장의 경우, $181.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 비단량체 이소시아네이트 농도도 가장 높다. D 사업장을 제외하고는 전혀 검출이 안된 B 사업장을 비롯하여 대부분 농도가 낮다.

단량체 이소시아네이트 및 비단량체 이소시아네이트의 농도가 가장 높은 D 사업장은 자체 생산하는 도료를 사용하고 있었다. 단량체 이소시아네이트 농도가 높은 이유로 경화제에 이소시아네이트 함량이 다른 상용화된 경화제보다 많을 가능성을 지적했는데, 비단량체 이소시아네이트 농도가 높은 이유도 같은 가능성을 생각해 볼 수 있다.

비단량체 이소시아네이트 노출과 단량체 이소시아네이트 노출이 관련이 있는지 알아보기 위해 동시(side by side)에 측정한 결과를 비교해 보았다. 피어슨 상관관계수는 0.60이 나왔으나 검출되지 않은 시료들을 제외하고 시행한 회귀분석에서 $r^2=0.33$ ($p<0.05$)이 나와 단량체 이소시아네이트 농도를 이용하여 비단량체 이소시아네이트를 추정하기는 어렵다. 이는 비단량체 이소시아네이트 정량이 정확하지 못하기 때문으로 생각된다.

비단량체 이소시아네이트 표준물질이 없어 유도체화한 단량체를 표준물질로 이용하였기 때문에 많은 오차가 포함되어 있다. 실제 이러한 정량법은 비단량체 이소시아네이트 유도체가 단량체 유도체와 같은 검출기 반응을 갖는다는 가정하에 실시되는데, 검출기 반응이 유도체시약에 의해 나타나고, 화합물질에 따른 변이가 없는 방법이라야 정량화시 오차가 발생하지 않는다.

MOPP로 유도체화한 이소시아네이트를 전기화학검출기로 분석하는 방법의 경우 화합물질에 따른 전기화학검출기 반응 변이가 두 개의 연구에서 S_r 이 각각 26%, 28%로 나타났다. 형광검출기와 전기화학검출기를 이소시아네이트 확인을 위해 사용하지만, 정량을 위해서는 형광검출기를 사용하는 Tryptamine 유도체화 방법은 S_r 의 범위는 13-26%이다. UV 검출기와 형광검출기를 사용하는 MAMA 유도체화 방법은 다른 방법에 비해 화합물질에 따른 변이가 적다. 그러나 여전히 정량화를 위해서는 변이가 너무 큰 편이다.

제4장 결 론

목재가구 제조공장에서 1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법과 Tryptamine-액체포집방법을 이용하여 근로자의 이소시아네이트 노출을 비교 평가하고, 특성을 밝히고자 이 연구를 수행하였다. 연구결과는 다음과 같다.

1. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법으로 평가된 근로자의 노출농도는 사업장에 따라 유의하게 달랐으며 ($p < 0.05$), 가장 농도가 높은 사업장의 2,6-TDI 및 2,4-TDI의 기하평균은 $5.960 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 $1.11\text{--}13.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) , $1.146 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 $1.11\text{--}13.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$)였다. 조사 대상 근로자 전체의 기하평균은 $0.282 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 $\text{ND}\text{--}13.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) , $0.101 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 $\text{ND}\text{--}4.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)였다.

2. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법과 Tryptamine-액체포집방법을 동시(Side by Side)에 이용하여 평가한 결과 2,6-TDI 및 2,4-TDI 모두 Tryptamine-액체포집방법에서 약 5배 정도 높게 나타났다. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법으로 평가한 2,6-TDI의 개인노출농도의 기하평균 $5.960 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 다음과 같은 회귀방정식에 의해 추정해 보면 $29.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 된다.

$$Y = 10^{(0.558 \log X + 1.036)} \quad (r^2 = 0.78)$$

[X =PP-여과지방법 농도, Y =Tryptamine-액체포집방법 농도]

2,4-TDI는 검출되지 않은 시료가 많고, 농도가 낮아 회귀방정식을 이용해 추정하기가 힘들다.

3. 1,2-pyridyl-piperazine-여과지방법을 우레탄 도료 노출평가지 사용하면 이소시아네이트의 농도를 과소평가하게 된다. 이는 여과지상에서 우레탄 도료에서

상존하는 폴리올과 유도체화에 대해 경쟁하여 이소시아네이트를 손실하기 때문이다.

4. 우레탄 도료에서 주로 사용되는 이소시아네이트는 TDI와 Trimethylopropane이 반응한 프리폴리머 형태이며 공기 중에서도 존재한다. 비단량체 이소시아네이트 농도(지역시료)는 가장 높은 사업장의 기하평균이 $181.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (범위 22.91-538.38)이었다.

감사의 글

본 연구 수행과정에서 이소시아네이트-트립트아민 표준용액 제조에 도움을 주신 한림대학교 성심병원(평촌) 강형경 님과 분석과정에 많은 조언을 주신 한국노총의 조기홍 님께 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

강형경, 김현욱 : NIOSH와 OSHA 측정방법을 이용한 이소시아네이트류 발생 공정별 농도분포 평가. 한국산업위생학회지: 1999; 9(2): 1-18.

이선주, 이광목, 노영만 : 고속액체크로마토그래피를 이용한 이소시아네이트의 동시정량. 한국산업위생학회: 1994; 4(2): 137-147.

최정근, 강성규, 채창호, 이정오, 고경선 : 직업성 천식연구(I). 산업안전보건연구원 : 1998.

Bernstein DI and Athena Jolly : Current Diagnostic Methods for Diisocyanate Induced Occupational Asthma. Am J Ind Med 1999; 36: 459-468.

Bernstein JA : Overview of diisocyanate occupational asthma. Toxicology 1996; 111: 181-189.

Colli M, L Zabarini, GV Melzi d'Eril and R Marchetti: Evaluation of a Modified Marcali Technique with High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet Detection for the Determination of 2,4-Toluene Diisocyanate in Air. Journal of Chromatography 1993; 643: 51-54.

Jacques Lesage, Nicole Goyer, France Desjardins, Jean-Yves Vincent and Guy Perrault : Workers' Exposure to Isocyanates. Am Ind Hyg Assoc 1992; 53(2): 146-153.

Levin SP, KJD Hilling, V Dharmarajan, MW Spence and MD Baker : Critical Review of Methods of Sampling, Analysis, and Monitoring for TDI and MDI. Am Ind Hyg Assoc J : 1995; 57(6): 581-589.

Occupational Safety and Health Administration: Isocyanates-OSHA analytical methods manual, 2th ed. OSHA, Utha 1989

Oertel G: Polyurethane Handbook. Hanser Publishers 1985.

Streicher RP, ER Kennedy and CD Lorberau : Strategies for the

Simultaneous Collection of Vapours and Aerosols with Emphasis on Isocyanate Sampling. *Analyst*: 1994; 119(1): 89-97.

Streicher RP, JE Arnold, CV Cooper, TJ Fischbach: Investigation of the Ability of MDHS Method 25 to Determine Urethane-Bound Isocyanate Groups. *Am Ind Hyg Assoc J* 1995; 56(5): 437-442.

Streicher RP, JE Arnold, MK Ernst, CV Cooper: Development of a Novel Derivatization Reagent for the Sampling and Analysis of Total Isocyanate Group in Air and Comparison of Its Performance with that of Several Established Reagents. *Am Ind Hyg Assoc J*: 1996; 57(10): 905-913.

Streicher RP, CM Reh, R Key-Schwartz, PC Schlecht and ME Cassainelli : Determination of Airborne Isocyanate Exposure. *NIOSH Manual of Analytical Methods*. 1998; 115-140

Tarlo SM, GM Liss, C Dias, DE Banks: Assessment of the Relationship Between Isocyanate Exposure Levels and Occupational Asthma. *Am J Ind Med* 1997; 32: 517-521.

Tarr Dawn : Analytical Problems in the Determination of 1,6-Hexamethylene Diisocyanate Using NIOSH Method 5521. *Appl Occup Environ Hyg* 1992; 7(10): 643-644.

Raulf-Heimsoth M and X Baur: Pathomechanisms and Pathophysiology of isocyanate-induced diseases- Summary of Present Knowledge. *AmJ Ind Med* 1998; 34(2): 137-143

Rudzinski WE, R Sutcliffe, B Dahlquist and R Key-Schwartz: Evaluation of Typtamine in an Impinger and on XAD-2 for the Determination of Hexamethylene-based Isocyanates in Spray-painting Operations. *Analyst* 1997; 122: 605-608.

Wu WS and Gaind VS: Application of Tryptamine as a Derivatizing Agent for the Determination of Airborne Isocyanates - Part 5. Investigation of Typtamine-coated XAD-2 Personal Sampler for Airborne Isocyanates in Workplaces. *Analyst* 1992; 117: 9-12.